UEBER
DAS ORTHOANISIDIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

Thos. T. BEST

AUS

LIVERPOOL

(ENGLAND).

ERLANGEN.

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.

1888.

UEBER
DAS ORTHOANISIDIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLÄNGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

Thos. T. BEST

AUS

LIVERPOOL

(ENGLAND).

ERLANGEN.

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

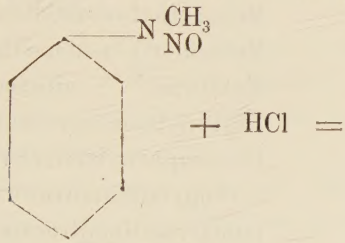
https://archive.org/details/IA41546422_0036

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. O. Fischer und führte sie in dessen Laboratorium aus.

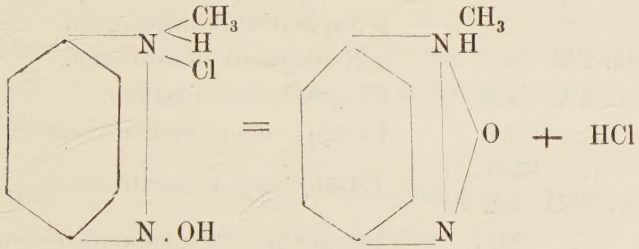
Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die vielfache Anregung und die freundliche Unterstützung, die mir von seiner Seite zu Theil wurde, meinen innigsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Ueber ortho-anisidin.

Im vorletzten Jahr haben O. Fischer und E. Hepp[1]) gefunden, dass die Nitrosamine der aromatischen secundären Basen beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure sich in Paranitrosobasen verwandeln, welche dem Paranitrosodimethylanilin von Baeyer und Caro[2]) ganz analog sind; zum Beispiel:



Phenylmethylnitrosamin.



p-Nitrosomonomethylanilin.

Diese p-Nitrosokörper sind sehr reactionsfähig und zeigen alle Eigenschaften der Basen.

---

1) Ber. XIX 2991, XX 1247, XX 2471.

2) Ber. VII 964, 1638, VIII 894.

Mit Säuren bilden sie Salze, mit salzsaurem Hydroxylamin Chinondioxime und mit Phenylhydrazin Additions-Producte.

Beim Behandeln mit Natriumnitrit bilden diese p-Nitrosobasen p-Nitrosonitrosamine, und die letzteren werden durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure wieder in p-Nitrosobasen übergeführt. Durch Oxydation entstehen Nitrokörper.

Bis jetzt sind die p-Nitrosobasen von folgenden Nitrosaminen studirt:

Ber. XIX. 2991	Phenylmethylnitrosamin.
„ „	Phenylaethylnitrosamin.
Ann. 243. 308	Monomethyl-o-toluidinnitrosamin.
Ber. XIX. 2994	Monoaethyl-o-toluidinnitrosamin.
	Metachlor } monomethylanilin-
	Metabrom } nitrosamin.
Ann. 243. 247	Diphenylaminnitrosamin.
„ „	Chlordiphenylaminnitrosamin.
243. 291	n-Propylanilinnitrosamin.
„ „	Isobutylanilinnitrosamin.
Ber. XX. 1248, 2471	α-Dinaphtylaminitrosamin.
„ „	β-Naphtylaethylnitrosamin.
Ann. 243. 307	α-Naphtylaethylnitrosamin.
Ber. XX. 2476	Phenylglycinnitrosamin.
„ 1247	Phenyl-α-naptylaminnitrosamin.
„ 1250 } Ber. XXI. 862 }	Tetrahydrochinolinnitrosamin.
„ 866	Tetrahydrotoluchinolinnitrosamin.

Aus diesen p-Nitrobasen entstehen durch Reduction Körper vom Typus des Monomethyl-p-phenylendiamins von Schraube[1]), und welche sehr leicht durch Oxydation in blaue Farbstoffe übergehen.

1) Ber. VIII 616.

Ebenso wie die tertiären Paranitrosobasen durch Kochen mit Alkalilauge sich in secundäre Amine der Fettreihe und Nitrosophenol [1]) spalten, so spalten sich diese secundäre p-Nitrosobasen in primäre Amine der Fettreihe und Nitrosophenol oder Homologe desselben, wie O. Fischer und Hepp [2]) zuerst gezeigt haben.

Aus Chinon hat H. Goldschmidt [3]) bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin Nitrosophenol bekommen.

Diese Reaction haben Nietzki und Kehrmann [4]) näher untersucht und gefunden, dass Chinon, Hydrochinon sowie Nitrosophenol beim längeren Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin ein Chinondioxim nach der Formel $C_6H_4(NOH)_2$ liefern.

Der entstandene Körper ist sehr beständig und lässt sich aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiren, zersetzt sich erst bei 240°, während das Nitrosophenol sich gegen 130° zersetzt.

Dieses Chinondioxim wird bei der Oxydation mit Ferridcyankalium zu p-Dinitrosobenzol oxydirt, und bei weiterer Oxydation zu p-Dinitrobenzol.

Diese Reactionen wandte ich auf die p-Nitrosobase an, welche aus o-Anisidylmethylnitrosamin entsteht; dabei findet stets neben einer Wasserabspaltung auch Methylaminaustritt statt.

In Ber. XIX 2475 haben O. Fischer und Hepp die Darstellung eines Nitrosoanilins ausführlich beschrieben.

Nitrosophenol wurde mit Salmiak, essigsaurem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak erhitzt; und aus

---

1) ter Meer Ber. VIII 622.

2) Ber. XIX 2991.

3) Ber. XVII 213, 801, 2060.

4) Ber. XX 613, XXI 428.

diesem haben sie einen stahlblauen, bei 173° — 174° schmelzenden Körper erhalten.

Ganz ähnlich wirkt dasselbe Gemisch auf Nitrosoguajacol ein, und es liefert ein p-Nitroso-o-anisidin.

Da O. Fischer und Hepp[1]) ein Azophenin aus einer secundären p-Nitrosobase durch Condensation mit Anilin dargestellt haben, war es interessant, das p-Nitrosomonomethyl-o-anisidin mit Anilin zu condensiren.

Zu diesem Zweck wurde das p-Nitrosomethyl-o-anisidin mit Anilin auf dem Wasserbade erhitzt. Der resultirende Körper war sauerstofffrei und schmolz bei 241°.

Er stimmt mit der Formel: $C_{30}H_{24}H_4$.

Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu gehen:

$$C_6H_3OCH_3\ N\overset{CH_3}{\underset{H}{}}NO + 4C_6H_5NH_2 = C_{30}H_{24}H_4 + CH_3OH + CH_3NH_2 + NH_4HO.$$

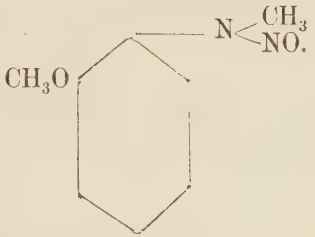
Alle oben beschriebenen Reactionen habe ich mit dem p-Nitrosomethyl-o-anisidin versucht, und die gewonnenen Resultate werden mitgetheilt.

---

1) Ber. XX 2479.

Experimentaler Theil.

Monomethyl-o-anisidylnitrosamin.



Zur Darstellung des o-Anisidylmethylnitrosamins wurde im Allgemeinen die Methode von Paul Hepp [1]) befolgt.

100 Theile o-Anisidin [2]) wurden mit 45 Theilen Essigsäuremanhydrid drei bis vier Stunden lang gekocht und das Product fractionirt.

Der bei 304° übergehende Theil besteht aus reinem Acet-o-anisidin [3]).

130 Theile Acet-o-anisidin wurden in etwa 800 Theilen Xylol gelöst und 19 Theile sehr fein geschnittenes Natrium zugegeben.

Das Gemisch wird jetzt in dem Oelbad auf 140° erhitzt, bis kein Natrium mehr zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird etwas mehr als die berechnete Menge Jod-

---

1) Ber. 10, 327.

2) Brunck, Z. 1867, 205. Mühlhäusser, Ann. 207, 236.

3) Ann. 207, 236.

methyl zugegeben, und die Reaction, die bald von selbst auftritt, durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt.

Das Xylol wird dann abdestillirt, der Rückstand mit 20% Salzsäure zwei Stunden gekocht und nachher Wasserdämpfe eingeleitet.

Endlich wird die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht, und es geht jetzt mit den Wasserdämpfen das Monomethylorthoanisidin über. Das übergehende Oel wird in Aether gelöst, mit Aetzkali getrocknet und dann fractionirt. Der bei 220° übergehende Theil ist reines Monomethyl-o-anisidin; er löst sich in Säuren ganz klar auf und ist identisch mit dem von Mühlhäuser dargestellten Produkt.

In einen Scheidetrichter bringt man 14 Theile des so erhaltenen Monomethyl-o-anisidins, 60 Theile verdünnte Schwefelsäure, 150 Theile Wasser und etwa 50 Theile Aether zusammen, und lässt zu dieser Lösung tropfenweise und unter heftigem Umschütteln dreiviertel der berechneten Menge der Natriumnitrit-Lösung zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich etwas braun, und das gebildete Nitrosamin löst sich in dem Aether auf. Die ätherische Lösung wird jetzt getrennt, die wässerige Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt; der Aether wird zum Theile abgedampft und das Nitrosamin mit $CaCl_2$ getrocknet.

Das Methyl-o-anisidylnitrosamin ist ein gelbbraunes Oel, welches für sich nicht destillirbar ist. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser gar nicht.

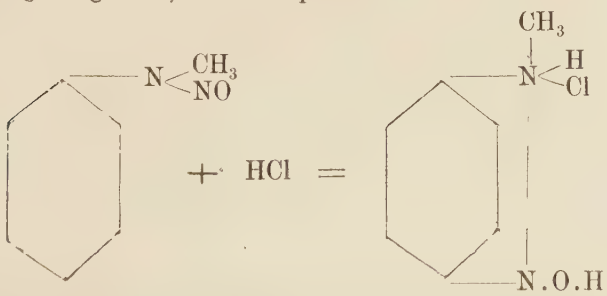
Die Analyse derselben hat die folgenden Zahlen gegeben:

0.661 gr. Substanz gaben 0.354 gr. H_2O
1.368 „ CO_2
0.1905 „ „ „ 27.5 cc. N bei 14° und 742 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_4 OCH_3 N\begin{smallmatrix}CH_3\\NO\end{smallmatrix}$		Gefunden
C	57.83	57.82
H	6.02	5.95
N	16.87	16.58.

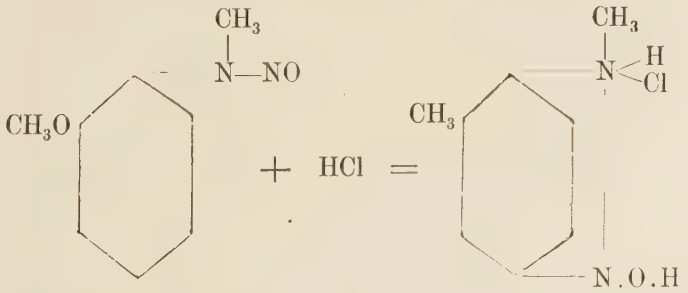
Verhalten des Methyl-o-anisidylnitrosamins gegen alkoholische Salzsäure.

Wie O. Fischer und E. Hepp[1]) gefunden haben, durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu den aromatischen secundären Nitrosaminen findet eine moleculäre Umlagerung statt, zum Beispiel:



Phenylmethylnitrosamin. p-Nitrosomethyanilin-salzsäuresalz.

In ganz ähnlicher Weise wirkt alkoholische Salzsäure auf Methyl-o-anisidylnitrosamin ein.



p-Nitrosomethyl-o-anisidin.

1) Ber. XIX 2991; XX 1247.

Zur Darstellung dieses letzteren Körpers wurde 1 Theil des Nitrosamins in einem Theil absolutem Alkohol gelöst und 1 Theil (in der Kälte mit Salzsäure gesättigter Alkohol) alkoholische Salzsäure vorsichtig zugegeben, so dass keine Erhöhung der Temperatur entsteht, die Flüssigkeit gut geschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einer dicken braungelben Masse von Krystallen des salzsauren Salzes, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 4 Theilen Aether gut ausgewaschen werden.

Die Krystalle, welche eine gelbe Farbe besitzen, werden in kaltem Wasser gelöst, filtrirt wenn nöthig, und mit einer verdünnten Lösung von Ammoniak versetzt, bis die Lösung alkalisch reagirt. Grasgrün gefärbte Krystalle scheiden sich aus der Lösung beim Stehen und werden weiter aus Benzol umkrystallisirt und bei 85° getrocknet; oder die Lösung wird mit Aether zwei oder drei mal extrahirt, die ätherische Lösung mit K_2CO_3 getrocknet und verdunstet.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:
0.322 gram Base gaben 0.171 gr. H_2O und 0.682 gr. CO_2
0.2050 „ „ „ 30 cc. N bei 14° und 740.5 mm. Druck.

Berechnet für $C_6H_3OCH_3\ N\overset{CH_3}{\underset{H}{}}NO$		Gefunden I	II
C	57.83	57.76	
H	6.02	5.90	
N	16.87		16.77.

Die Base krystallisirt in ziemlich grossen Blättern, welche bei 110° schmelzen.

Sie löst sich leicht in Holzgeist und Alkohol, sowie in Chloroform, Benzol und Eisessig mit grünbrauner Farbe, und in Aether mit grünlicher Farbe auf. In Ligroin und

Wasser ist sie sehr wenig löslich. Durch Kochen mit Wasser wird sie theilweise zerlegt.

Die Krystalle lassen sich zu einem gelbgrünen Pulver zerreiben. Die Ausbeute beträgt ungefähr 55% des angewandten Nitrosamins.

Die Krystalle aus Benzol haben eine stahlblaue Farbe, während die aus Aether eine schöne grasgrüne Farbe besitzen.

Salzsaures Salz der Nitrosobase.

$$C_6H_3OCH_3\ N{<}\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}NO.HCl.$$

Zur Darstellung dieses Salzes ist es sehr bequem, die p-Nitrosobase in trockenem Aether zu lösen, und zu dieser Lösung alkoholische Salzsäure tropfen zu lassen, bis alles Salz ausgeschieden ist.

Das Salz fällt aus der ätherischen Lösung als ein gelbgrüner Niederschlag und wird nach Umkrystallisation aus Wasser oder absolutem Alkohol nicht viel weisser.

Eine Chlorbestimmung hat die folgende gegeben:

0.432 gr. salzsaures Salz gaben 0.3053 gr. AgCl.

Ber. für $C_6H_3OCH_3\ NO.N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}HCl$	Gefunden
Cl 17.45	17.48.

Aus Wasser oder absolutem Alkohol krystallisirt das Salz in langen gelbgrünen Nadeln oder Blättern.

In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Alkohol nicht so sehr und in absolutem Aether nicht.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird es zu Nitrosoguajacolnatrium zerlegt und die Lösung riecht stark nach Ammoniak.

Durch Reduction mit Zinn, Zink, Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Schwefelammon bekommt man die braune Lösung ganz farblos.

Mit $PtCl_4$ versetzt gibt es einen rothen Niederschlag des Platindoppelsalzes.

Schwefelsaures Salz der Nitrosobase.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser nicht sehr löslich und krystallisirt aus demselben in Blättern. Es hat eine gelb bis braune Farbe.

Platindoppelsalz.

$$(C_6H_3OCH_3NO\ N\overset{CH_3}{H}HCl)_2\ PtCl_4.$$

Das salzsaure Salz der Nitrosobase wird in etwas Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge $PtCl_4$ versetzt.

Nach einiger Zeit scheidet sich das Platindoppelsalz aus, als ein, in Wasser ziemlich schwer löslicher, brauner Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit etwas Wasser und Alkohol ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet wird.

Die Analyse derselben hat die folgenden Zahlen gegeben:

0.184 gr. Platindoppelsalz gab 0.0485 gr. Platin.

Ber. für $(C_6H_3OCH_3NO\ N\overset{CH_3}{H}HCl)_2\ PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.42%	26.35%.

Mit Pikrin- und Oxalsäure verbindet sich die Base zu Salzen, welche gelb bis braun aussehen und in Wasser nicht sehr löslich sind.

Azopheninbildung aus p-Nitrosomonomethylorthoanisidin.

$$C_6H_2{=}(NHC_6H_5)_2 \quad \begin{matrix} NC_6H_5\,(1) \\ NC_6H_5\,(4). \end{matrix}$$

1 gr. der Base, 4 gr. Anilin und 1 gr. salzsaures Anilin wurden zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe verwandelt sich zuerst in tiefroth und geht nachher in blau über.

Die Masse wurde mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol einige Male ausgekocht, aus Xylol umkrystallisirt und bei 170° getrocknet.

Aus dem Xylol scheidet es sich als schöne, seidenglänzende Nadeln aus, welche vollständig sauerstofffrei sind und bei 241° schmelzen.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0.1905 Substanz gaben 0.1042 gr. H_2O und 0.5747 gr. CO_2
0.2697 „ „ 0.140 „ „ „ 0.810 „ CO_2
0.2152 „ „ 24.6 cc. N bei 15° und 723 mm. Druck
0.1765 „ „ 19.6 „ „ „ 12° „ 728 „ „

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{36}H_{29}N_5$;	für $C_{30}H_{24}N_4$	I	II	III	IV
C	81.36	81.82	82.25		81.89	
H	5.45	5.45	6.08		5.75	
N	13.18	12.73		12.72		12.6.

Es stimmt nach der Formel $C_{30}H_{24}N_4$ und ist identisch mit dem von Kimich entdeckten, von O. Fischer und E. Hepp[1]) genauer untersuchten Azophenin.

Die Reaction geht nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_3OCH_3NO\,N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} + 4\,C_6H_5NH_2 = C_{30}H_{24}N_4 + CH_3OH + CH_3NH_2 + NH_3 + H_2O.$$

1) Ber. XX 2479.

p-Nitronitrosamin des Methyl-o-anisidin.

Beim Nitrosiren des Methyl-o-anisidin mit Natriumnitrit-Lösung habe ich im Anfang einen Körper bekommen, welcher aus dem Nitrosamin bei längerem Stehen in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Diese wurden abfiltrirt, mit wenig Aether gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbrennung hat die folgenden Zahlen gegeben:
0.304 gr. Substanz gaben 0.121 gr. H_2O und 0.511 gr. CO_2
0.2097 gr. „ „ 36.5 cc. N bei 20° und 751 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_3OCH_3N\overset{CH_3}{\underset{NO}{}}{}^{3}NO_2$		Gefunden	
C	45.51	45.82	
H	4.26	4.4	
N	19.9		19.67.

Es scheint also der Körper ein Nitrosamin zu sein.

Das p-Nitronitrosamin wird gebildet beim Eintragen von überschüssigem Natriumnitrit in die Lösung des Methyl-o-anisidin; deshalb habe ich nur dreiviertel der berechneten Menge des Natriumnitrits zugegeben.

Das p-Nitronitrosamin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, langen, schwachgelben Nadeln, welche bei 138° schmelzen und die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigen.

In Aether ist es nicht sehr löslich, in Wasser ganz unlöslich und in Alkohol löslich.

Beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure geht die Lösung in eine ganz gelbe Farbe über und scheidet nach einiger Zeit Krystalle von p-Nitromethylanisidin aus.

Zuerst war es nicht sicher, welche Stellung die Nitrogruppe besass; deshalb habe ich den Körper nach einer anderen Methode dargestellt.

Zu diesem Zweck löst man das schwefelsaure Salz der Nitrosobase in wenig Wasser auf, setzt noch etwas Schwefelsäure zu, erwärmt dann die Lösung bis 50°—60° und fügt eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzu, von letzterem etwas mehr als die berechnete Menge.

Beim Stehen scheiden sich kleine Nadeln aus, welche braun gefärbt sind. Diese werden durch mehrmalige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle als beinahe weisse Nadeln erhalten.

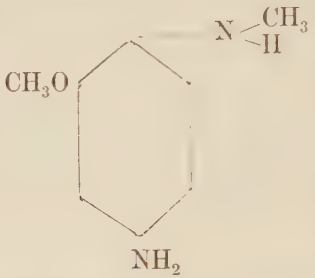
Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:
0.208 gr. Substanz gaben 0.0845 gr. H_2O und 0.3445 gr. CO_2
0.0857 „ „ „ 14.7 cc. N bei 11° u. 736 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_3OCH_3NO_2N\overset{CH_3}{NO}$		Gefunden
C	45.5	45.2
H	4.3	4.5
N	19.9	19.8
O	30.3	

Der Körper schmolz bei 138° und ist deshalb identisch mit dem, wie oben geschrieben, aus Methylanisidin direkt erhaltenen Körper. Da er sich aus einem p-Nitrosokörper darstellen lässt, ist es ganz sicher, dass die Nitrogruppe eine Parastellung besitzt. Er ist also Paranitroanisylmethylnitrosamin.

Reduction des p-Nitrosoanisylmethylamin.

Methoxymonomethyl-p-phenylendiamin.



Die Reduction geht am besten mit Zinn und Salzsäure vor sich.

In ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure trägt man in kleinen Portionen die Base oder das salzsaure Salz ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rothbraun, wird jedoch nach kurzer Zeit beinahe farblos. Zur Beendigung der Reaction wird auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abfiltriren des unangegriffenen Zinns scheidet sich beim Erkalten das Zinn-Doppelsalz in langen weissen Nadeln aus.

Das Zinndoppelsalz wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge in der Kälte versetzt und die freie Base entweder mit Aether extrahirt oder mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abgedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen, wobei sie erstarrte.

Die rothbraune feste Masse wurde zwischen Filterpapier sehr gut ausgepresst und mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0.211 gr. Substanz gaben 0.155 gr. H_2O und 0.487 gr. CO_2

0.219 „ „ „ 35.3 cc. Stickstoff bei 12° und 733 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_3OCH_3N\overset{CH_3}{\underset{H}{}}NH_2$		Gefunden
C	63.17	62.94
H	7.89	8.16
N	18.43	18.45.
O	10.51	

Aus Ligroin krystallisirt das Methoxymonomethyl-p-phenylendiamin in langen weissen Nadeln, welche bald an der Luft eine schwachrothe Farbe annehmen.

In Wasser, Alkohol, Aether und Säuren ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 67°—68°.

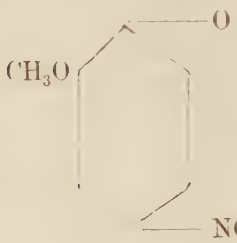
Das salzsaure Salz des Methoxymonomethyl-p-phenylendiamin krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln.

In wässerigen Lösungen sind die Salze ziemlich unbeständig, indem sie sich sehr schnell blau färben

Beim Behandeln mit Eisenchlorid wird die Lösung sehr tief violett bis blau gefärbt.

Das salzsaure Salz verbindet sich mit Platinchlorid zu einem Platindoppelsalz, welches sich aus Wasser in tiefbraunen Krystallen krystallisiren lässt.

para-Nitrosoguajacol.



Zur Darstellung habe ich nach dem Verfahren von ter Meer[1]) gearbeitet.

Eine Lösung von 25 gr. Natronlauge vom spec. Gewicht 1.25 in 225 gr. Wasser wurde in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt, und dann 5 gr. salzsaures p-Nitrosomethylanisidin, in wenig Wasser gelöst, zugegeben.

Die rothe Lösung verwandelt sich zuerst in eine grüngelbe und dann in eine rothgelbe. Man kocht die Flüssigkeit nicht länger als 15 Minuten, nachdem alles Salz zugegeben ist.

Während des Kochens geht der grösste Theil des gebildeten Methylamins fort.

Nachdem die Reaction beendet ist, kühlt man die nach Ammoniak stark riechende Flüssigkeit stark ab, säuert schwach mit kalter verdünnter Schwefelsäure an (den Eintritt der sauren Reaction erkennt man an der wechselnden Farbe), extrahirt zwei oder drei Mal mit Aether und setzt zu der ätherischen Lösung eine sehr verdünnte Ammoniak-Lösung. Bei kräftigem Umschütteln geht das Nitrosoguajacol in das Ammoniak als Ammoniak-

1) Ber. VIII 622.

salz, welches sehr löslich in Wasser ist. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich nach einigen Minuten das Nitrosoguajacol als gelbweisser Niederschlag ab.

Zur Reinigung wird es in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle geschüttelt und nochmal mit Säure ausgefällt.

Das so erhaltene p-Nitrosoguajacol ist weiss, mit schwachgelbem Stich, es krystallisirt in Nadeln oder Säulen; in Wasser ist es sehr wenig löslich, in Aether und Alkohol leicht löslich mit schwachgelber Farbe. In Alkalien löst es sich mit schöner hellrother Farbe auf.

An der Luft hält es sich unzersetzt, aber es zersetzt sich beim Erhitzen auf 140—150° unter lebhafter Verpuffung; ebenso bei längerem Stehen in Wasser. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen geliefert:

0.254 Substanz gaben 0.1085 gr. H_2O und 0.5085 gr. CO_2

0.1135 „ „ 9.4 cc. N bei 19° u. 736.5 mm. Druck.

Berechnet für $C_6H_3OCH_3$ NO OH		Gefunden I	II
C	54.91	54.6	
H	4.57	4.75	
N	9.15		9.22.

Versetzt man eine alkoholische Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und lässt längere Zeit stehen, so scheiden sich weisse Krystalle aus, welche identisch mit dem Methoxychinondioxim sind.

Nitrosoguajacolnatrium.

Kocht man eine Lösung von Nitrosoguajacol in Natronlauge, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse, sehr schön rothe Krystalle des Nitrosoguajacolnatriums aus. Wenn man eine ätherische Lösung des Nitrosoguajacols mit alkoholischer Natronlauge oder Natriumaethylat versetzt, so fällt dieses Nitrosoguajacolnatrium als roth gefärbte Masse aus, deren Farbe nach einigen Minuten in eine gelbgrüne übergeht.

Dieser aus Aether ausgefällte Körper löst sich in Wasser ohne besondere Färbung, aber auf Zusatz von etwas Alkalilauge wird die Lösung sofort tiefroth gefärbt.

Die Kali- und Ammoniak-Salze sind dem Natronsalz ganz ähnlich.

Diese drei Salze sind alle in Alkohol löslich und verpuffen gelinde beim Erwärmen.

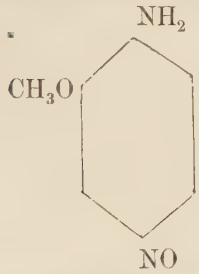
Die Lösungen zersetzen sich nicht beim Kochen.

Um das p-Nitrosoguajacol in bequemer Weise darzustellen, habe ich viele Versuche gemacht dasselbe aus Guajacol mit Nitrosylschwefelsäure, nach dem Verfahren von Stenhouse und Groves[1]), zu bekommen, ich habe aber keine Resultate erhalten.

Es hat immer Harz gebildet, welches in Ammoniak sich mit rother Farbe löste, aber auf Zusatz von Säuren unverändertes Guajacol abschied.

1) Ann. Chem. Pharm. 188, 360. Beilstein's Handb. 1. Aufl 1013.

Paranitrosoanisidin.



Zur Darstellung dieses Körpers habe ich die angegebene Methode von Fischer und Hepp[1]) zur Nitrosoanilin-Darstellung im Wesentlichen verfolgt.

1 Theil p-Nitrosoguajacol wurde mit 5 Theilen Salmiak und 10 Theilen essigsaurem Ammoniak gemischt, und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, unter zeitweisem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak.

Am Ende der Reaction muss die Mischung alkalisch sein, und wird, wenn dieses der Fall ist, in kaltes Wasser eingetragen.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und aus Benzol oder Aether umkrystallisirt, nach Kochen mit Thierkohle.

Die Mutterlauge giebt noch eine kleine Quantität derselben beim Extrahiren mit Aether.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:

0.134 gr. Substanz gaben 21 cc. Stickstoff bei 12° und 736 mm. Druck.

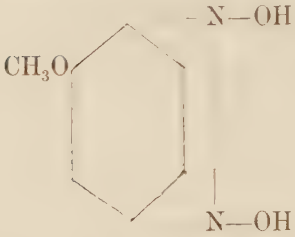
Ber. für $C_6H_3OCH_3\,NH_2\,NO$	Gefunden
N 18.42%	18.0%.

Das Nitrosoanisidin ist ein grüner Körper, der bei 107° schmilzt und durch Kochen mit Natronlauge wieder in Nitrosoguajacol gespalten wird.

In Aether, Alkohol, Benzol und Säuren ist es sehr löslich, in Wasser nur wenig.

1) Ber. XIX 2475.

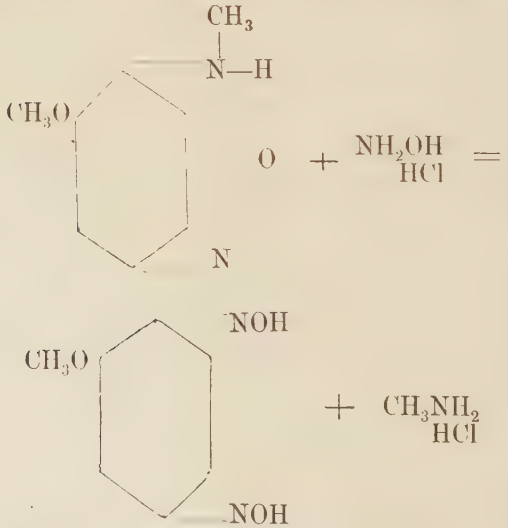
Methoxychinondioxim



Eine Lösung von 2 Theilen der Base in Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 Theil Hydroxylaminchlorhydrat versetzt.

Die grüne Lösung geht in eine rothe über und scheidet nach einiger Zeit braungefärbte Krystalle ab; durch Zusatz von Wasser tritt vollständige Fällung ein.

Die Reaction geht nach folgender Gleichung:



Die Krystalle sind etwas braun gefärbt; zur Reinigung wurden sie in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und so umkrystallisirt.

Der Körper krystallisirt in kleinen, grauweissen Nadeln aus verdünntem Alkohol; in Aether und Alkalien ist er löslich, in Wasser ganz unlöslich. Er schmilzt bei 250° unter Zersetzung, aber bei 235° tritt zuerst Bräunung ein.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:
0.1285 gr. Substanz gaben 0.059 gr. H_2O und 0.2365 gr. CO_2
0.0992 „ „ „ 14.75 cc. N bei 15.5° und 733 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_3OCH_3(NOH)_2$		Gefunden
C	50.00	50.1
H	4.76	5.09
N	16.67	16.74.
O	28.57	

Dieser Körper lässt sich leicht zu p-Dinitrosoanisol oxydiren. Zu diesem Zweck löst man das Dioxim in Natronlauge auf und setzt dazu eine schwache Lösung von Ferridcyankalium in der Kälte. Es scheidet sich sofort ein goldgelber, dem Bleichromat ähnlicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, gut ausgewaschen und der Analyse unterworfen wurde.

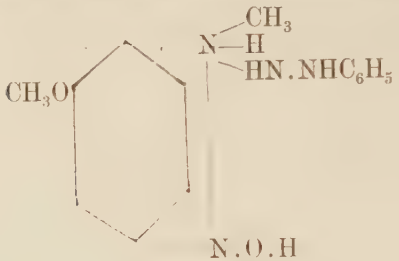
Ich erhielt die folgenden Zahlen:
0.178 gr. Substanz gaben 25.75 cc. N. bei 13° und 737 mm. Druck.

Ber. für $C_6H_3(NO)_2OCH_3$		Gefunden
N	16.86%	16.58%.

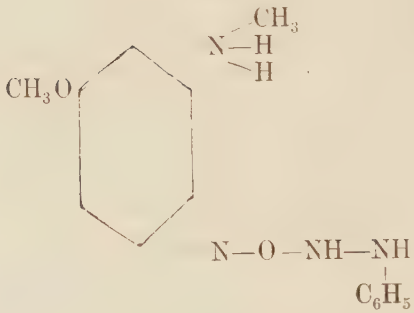
Der Körper schmilzt bei 94°—96° unter theilweiser Zersetzung und ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, nur in Xylol und Eisessig scheint er sich etwas zu lösen.

Beim Kochen desselben mit Ferridcyankalium-Lösung wird er zu Paradinitroanisol weiter oxydirt.

Verbindung des Phenylhydrazins mit der p-Nitrosobase.



oder



1 Theil der p-Nitroso-Base wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, welches ebenso in verdünntem Alkohol gelöst war, versetzt. Die Lösung, welche zuerst eine grüne Farbe besitzt, nimmt alsdann eine röthliche Farbe an und nach einiger Zeit wurde die Phenylhydrazin-Verbindung als gelbbräunlicher Niederschlag, durch Zusatz von Wasser, ausgefällt. Dieser wird abfiltrirt, in absolutem Alkohol in der Kälte gelöst, mit Thierkohle geschüttelt und mit Wasser niedergeschlagen.

Die Verbindung, welche bei 120° unter lebhafter Verpuffung schmilzt, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist gelb gefärbt. In Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, sowie in Aether, Benzol und Ligroin, aber ganz unlöslich in Wasser.

Beim Erwärmen bis 80° wird sie zersetzt.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:

0.1695 gr. Substanz gaben 30.3 cc. Stickstoff bei 14° und 744 mm. Druck.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_3OCH_3N\overset{CH_3}{H}NO.H_2N.NHC_6H_5$		
N	20.44%	20.58%.

Erlangen, 1. März 1888.